تحضير ودراسة ثرموديناميكية لامتزاز صبغة سطح الفحم النباتي على

[1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4̄

د. موسى عمران كاظم ماجدة حميد عبيد أزهار ياسين

قسم الكيمياء/ كلية التربية للبنات/ جامعة الكوفة

الخلاصة :

تم تحضير صبغة ثنائية الازو [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4̄ ودراسة ثرموديناميكية لامتزازها على سطح الفحم النباتي وحدد زمن وتركيز الاتزان طيفياً بواسطة جهاز الأشعة المرئية – فوق البنفسجية ,وطبقت معادلتي فرندلش ولانكماير الايزوثيرميتن على النتائج المستحصلة ،وأوضحت النتائج أن الامتزاز على سطح الفحم المنشط يتبع معادلة فرندلش (Frendlich) للامتزاز ومن نوع S_4 عند مدى من درجات الحرارة (298-328K) ، كما تمت دراسة تأثير درجة الحرارة والحامضية في امتزاز الصبغة على سطح الفحم المنشط وأوضحت النتائج أن كمية الامتزاز تزداد بزيادة درجة الحرارة أي أن الامتزاز ماص للحرارة Endothermic وزيادة قاعدية المحلول ، كما تم حساب الدوال الثرموديناميكية (ΔS°, ΔH°,ΔG°)

Abstract

Been prepared azo dye 4,4̄ [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] and thermodynamic study on the adsorbed Surface of the Activated charcoal and select the contact time and concentration of equilibrium Spectrally by a UV-spectrophotometer, and applied the Langmair and Frendlich equations on the results obtained.

The results showed that the adsorption on the surface of activated charcoal Following (Frendlich equation) of adsorption It is the type of S4 at a range of temperatures (298-328k), was also study the effect of temperature And pH in the adsorption of the dye on the surface of activated charcoal.

The results showed that the amount of adsorption increases increasing the temperature which means that the adsorption(Endothermic)and increasing the alkalinity of the solution.

The thermodynamic functions (ΔG º, ΔH º, ΔS º) of the dye for their adsorption have been calculated.

المقدمة

بسب التقدم الصناعي ظهرت مشكلة تلوث المياه حيث أن الملوثات العضوية تشكل جزاءا كبيرا من مكونات الفضلات الصناعية للمصانع والمعامل فهي على اختلاف أنواعها خطيرة جدا من حيث تأثيرها على المدى البعيد فبعضها يسبب أمراض سرطانية [1] carcinogenicوبعضها الآخر يتفاعل مع المكونات العضوية الموجودة في جسم الكائن الحي التي بدورها تدخل في تركيب الهرمونات والأنزيمات والبروتينات. وقد أسهمت طرق عديدة في معالجة وإزالة تلك الملوثات العضوية ذات التراكيز الواطئة والتي يصعب إزالتها بالطرق التقليدية كطريقة الأكسدة الكيميائية[2] والتناضح العكسي[3] ، ومن أكثر تلك الطرق استعمالاً طريقة الامتزاز على السطوح الصلبة المسامية (Porosity) مثل الكاربون المنشط (Activated carbon)[4] والرماد المتطاير [5] والسليكات [6] إذ أعطت نتائج جيدة في المراحل النهائية من عملية تنقية المياه .

يمكن تعريف الامتزاز بأنه عملية تجمع جزيئات أو ذرات أو ايونات ماده التي تسمى بالمادة الممتزة (Adsorbate) على سطح مادة صلبة أو سائلة الذي يسمى بالسطح المازAdsorbent)[7] . أن عملية الامتزاز تكون تلقائية با لترافق مع التناقص في درجات الحرية للمادة الممتزة الذي يعبر عنه ثرموديناميكياً بتناقص الأنتروبي (ΔS) لها فإذا جرت تلك العملية عند ظروف أيزوثرمية وبحسب علاقة الدينمية الحرارية الآتية[8] :

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

ومن ميل العلاقة الخطية أدناه يمكن حساب قيمة ΔH من رسم log Xm مقابل مقلوب درجة الحرارة واستناداً لمعادلة (Vant-Hoff-Arrhenius Equation) [9]:-

$$\text{Log Xm} = (-\Delta H/2.303RT) + C\ldots\ldots\ldots(2)$$

إذ أن

logXm = لوغاريتم أعظم كمية ممتزة (mg/g)

Con = ثابت معادلة فانت هوف

T = درجة الحرارة (الكلفن)

R = الثابت العام للغازات

كما يمكن الحصول على قيمة الطاقة الحرة من العلاقة[10] :

$$\Delta G = - RT \text{ Ln}(Qe/Ce)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

إذ تمثل :

Ce : التركيز عند الاتزان(mg/L) .

Qe : كمية المادة الممتزة(mg/g) .

تم حساب التغير في مقدار المادة الممتزة في وحدة المساحة أو الكتلة للمادة المازة عن طريق معادلة

(Freundlich) [13]

$$Qe = K_f Ce^{\frac{1}{n}} \quad \text{.....} \quad (4)$$

كذلك استخدمت معادلة لانكماير [12] لبيان نوع الامتزاز

$$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} Ce \quad \text{.....(5)}$$

وتعد تفاعلات الازدواج Coupling reaction من أهم طرق تحضير مركبات الازو وأكثرها انتشاراً [14] إذ تتم بخطوتين الأولى تكوين ملح الدايازونيوم Diazonium Salt **من** تفاعل الأمينات الأولية مع حامض النتروز HNO_2 المحضر آنيا من تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك المركز في درجات حرارية واطئه تتراوح مابين ($0-5C^{\circ}$) **وذلك** لعدم استقرارية ملح الدايازونيوم في درجات الحرارية العالية . أما الخطوة الثانية فتتمثل في عملية ازدواج ملح الدايازونيوم الناتج من الخطوة الأولى مع المركبات الاروماتية ذات الفعالية , ويعزى استقرارية ايون الدايازونيوم الاروماتي الموجب إلى انتشار الشحنة الموجبة بواسطة **ظلم باي - إلكترون** (π- electron) [15] ومركبات الازو الثنائية هي مركبات تحوي ثلاث مجاميع يرتبط بعضها ببعض بوساطة مجموعتي ازو (-N=N-) [16]

أما الفحم المنشط هو مادة مسامية على هيئة متبلمرة (Amorphous)، له قابلية كبيرة على امتزاز المواد السائلة والغازية[17] يستخدم في إزالة الألوان من المحاليل المائية للإصباغ في الصناعات النسيجية[18]. وتعتمد نوعية الفحم المنشط و جودته على المادة الخام المستخدمة و طريقة التصنيع.[19]

الجزء العملي

1-الأجهزة المستعملة :

-أ مطياف الأشعة المرئية (UV-Visible) باستعمال الأجهزة :-

A) UV. Visible , Spectrophotomer Shimadzu U.V-visible ,Japan.

B) U.V-visible Spectrophotomer , TR (UV-754.),Italy .

ب- جهاز الهزاز الكهربائي مزود بحمام مائي ومسيطر على درجة الحرارة

Heto.LAB.EQUIPMENT.Denmark

ت- تجفيف الأدوات والمواد الكيميائية باستعمال الفرن الكهربائي من نوع

Laboratory Oven ,Memmort /W. Germany

ث- ميزان كهربائي حساس نوع

Electronic Balance Germany- sartorius median

ج- جهاز الأس الهيدروجيني للمحاليل من نوع

HANNA,pH-meter 112 Instrument, Romania..

ح- جهاز قياس درجة الانصهار

Stuart Melting point , Apparatus .

خ- هيتر كهربائي مع محرك مغناطيسي

Megnetic stirrer ,Hof plate ,LMS-100 ,Korea

د- جهاز الماء المقطر من نوع

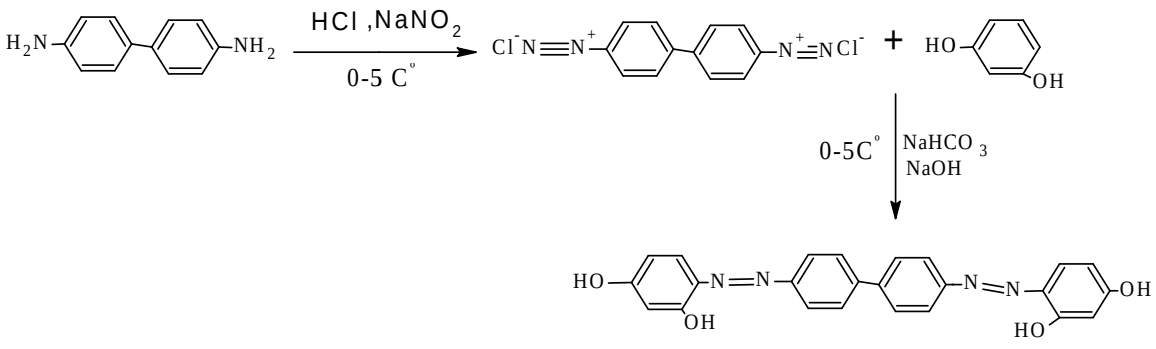
Gell (Gasell schaft fur labortechink) MbHgw ,W.Germany

2- السطح المستعمل:

في هذه الدراسة تم استخدم فحم نوى التمر كسطح ماز لامتزاز الصبغة المحضرة حيث تم اخذ كمية من نوى التمر وتم غسله بالماء ثم بحامض الفسفوريك المركز ووضع في الفرن عند درجة حرارة 700 مئوي ولمدة ساعة حيث تم تحويله كليا إلى الفحم بعد ذلك تم طحن العينة واجري عملية الفرز على الفحم المطحون باستعمال المنخل إذ تم فرز العينة ذات الحجم 600µm ثم غسل بمحلول (1%) HCl وجفف في فرن كهربائي بدرجة 100م°.

3- تحضير الصبغة :

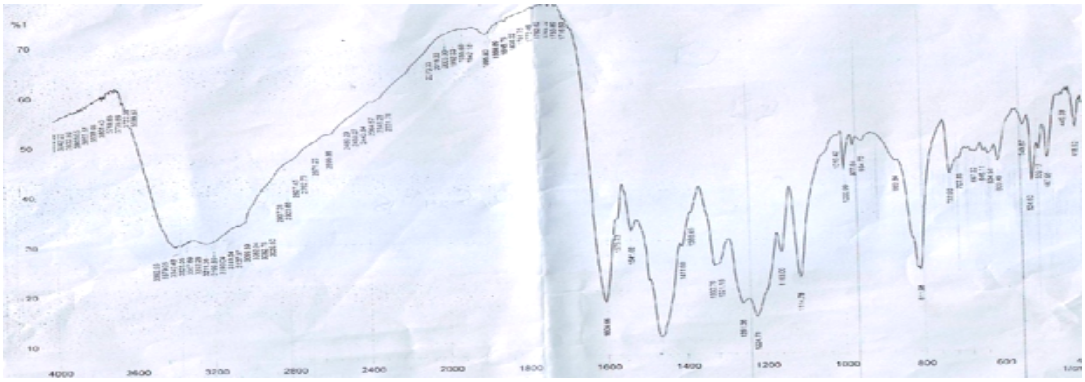
تم تحضير الصبغة بإذابة 1.8غرام (0.009) مول من البنزدين في 50 مليلتر من الكحول الاثيلي وأضيف إليه حامض HCl المركز مع محلول نتريت الصوديوم وبرد المحلول الى ما دون درجة الصفر المئوي وترك المحلول لمدة ربع ساعة لإتمام عملية الازوته في بيكر ثاني أذيب 2.5 غرام (0.02) مول من الريزورسينول بلستعمل 50مليلتر من كحول الايثانول وأضيف إليه 20 مليلتلر من قاعدة NaOH بتركيز 4N ومزجت المحتويات الى ما دون الصفر المئوي مزجت محتويات البكرين مع التحريك فترسبت الصبغة ذات اللون الأحمر القاني بعدها تم ترشيح الصبغة وغسلها بالماء المقطر.



[1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4

4- طيف FT-IR للصبغة :-

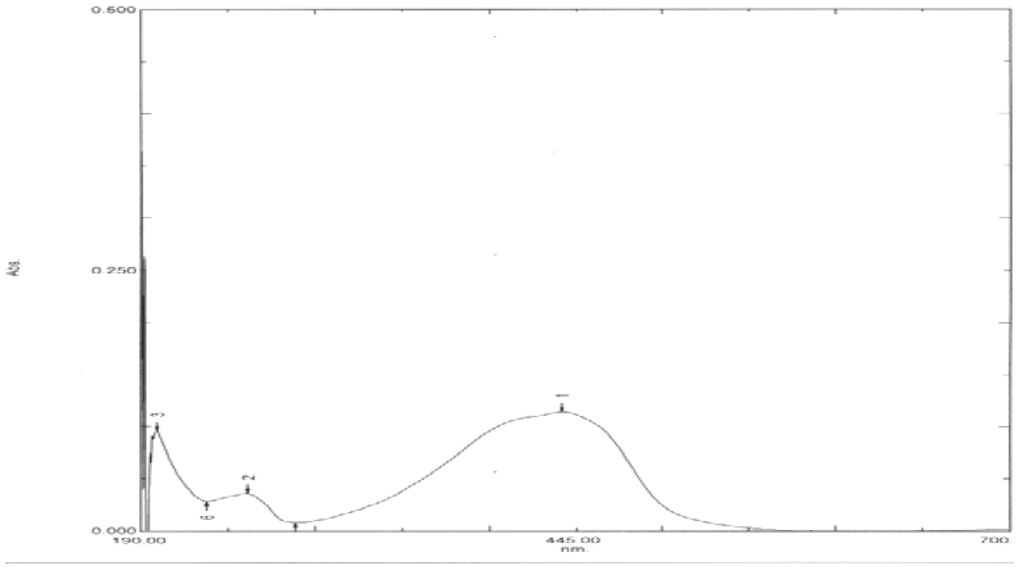
سجل طيف FT-IR للصبغة المحضرة والذي اظهر حزمة امتصاص عريضة عند التردد cm^{-1} (3000-3500) وهذه الحزمة تعود إلى الترددات الامتطاطية لمجموعة cm^{-1} υ (O-H) [20] . كما اظهر الطيف حزمة امتصاص قوية عند الشدة 1520 cm^{-1} تعود الى اهتزاز الاصرة (-N=N-) وكذلك اظهر الطيف حزمة ضعيفة الشدة عند التردد 1600 cm^{-1} تعود الى مط ν(C=C)cm^{-1} الاروماتية [21] وكما موضح بالشكل(1).



الشكل(1) طيف FT-IR للصبغة [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4

5- تعيين الـ λ_{max} ومنحنى المعايرة للصبغة

جرى تعيين الطول الموجي الذي يحدث عنده اعلى امتصاصية (λ_{max}) **لمحلول الصبغة** التي شملتها الدراسة عن طريق تسجيل طيف الامتصاص باستعمال مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية وضمن المد (200-800nm) وباستعمال خلايا من الكوارتز طول مقطعها (1cm) **كما في الشكل** (2)وتم تعيين منحني المعايرة الذي يمثل العلاقة بين الامتصاصية **والتركيز** إذ تم تحضير ستة تراكيز متتالية ضمن المدى (10-60ppm) وتم قياس الامتصاصية لهذه التراكيز **عند أعلى طول موجي للصبغة** ، وبعدها رسم المنحني القياسي بين الامتصاصية (Absorbance) والتركيز (Concentration)



الشكل (2) طيف امتصاص الأشعة المرئية / فوق البنفسجية للصبغة

[1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4

6- تحضير المحاليل القياسية :

تم تحضير محلول قياسي من الصبغة المحضرة والمراد دراسة امتزازها **على سطح** فحم نوى التمر وذلك باذابة gm (0.1) منها **في** 1000ml من كحول الايثانول وذلك لتحضير محلول بتركيز 100ppm ومن هذا المحلول المركز تم تحضير المحاليل المخففة للصبغة وبتراكيز تتراوح بين 10-60ppm بأخذ الحجم المناسب من المحلول المركز وتخفيفه بالكحول والماء بنسبة (1:3) ، كما وضعت هذه المحاليل في حمام مائي بدرجة 25^0C لمدة 24 ساعة لكي تتجانس .

7- تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان

لغرض تحديد الزمن اللازم لحدوث الاتزان بين السطح المـاز والمـادة الممتزة ، تم اخذ عشرة دوارق وأضيف إليها 0.05 mg من السطح و30مللتر من محلول الصبغة ذات التركيز (30ppm) ووضعت هذه الدوارق في حمام مائي(مزود بهزاز ومسيطر على درجة الحرارة) وثبتت درجة الحرارة عند 298K وتم تحليلها في فترات زمنية متتالية لمعرفة التغير في التركيز مع مرور الزمن ، فوجد إن أفضل زمن لحصول الاتزان هو (20) دقيقة.

8- تعيين ايزوثيرمات الامتزاز

تم تحضير ستة تراكيز من الصبغة في قناني حجميه سعة 200ml وبتراكيز تتراوح بين (10-60)ppm ثم اخذ 30ml من كل تركيز من التراكيز ووضعت في دورق مخروطي سعة 100ml ثم وضعت في حمام مائي مزود بهزاز بدرجة 298K ثم وضع (0.05g) من مسحوق الفحم وترك المحلول في تماس مع المادة المازة لمدة (20min).ثم بعدها وضعت في أنابيب اختبار زجاجية مزود ه بغطاء محكم ووضعت في جهاز الطرد المركزي ولمدة نصف ساعة وبسرعة (3000 rpm) بعد ذلك تم ترشيح المحاليل باستعمال اوراق ترشيح نوع (Watman42) ثم قيست امتصاصية المحاليل باستعمال مطياف الأشعة المرئية / فوق البنفسجية ، بعد ذلك جرى تعيين تركيز المحلول عند الاتزان Ce(mg/L) ، ثم حسبت كمية المادة الممتزة Qe(mg/g) بموجب العلاقة الآتية [22]:-

$$Q_e = V_{sol}(C_o-C_e) / M \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

اذ ان

Qe= كمية المادة الممتزة mg/g

Ce =التركيز عند الاتزان للمادة الممتزة (mg/L)

V_{sol} = الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

Co = التركيز الابتدائي للمادة الممتزة (mg/L)

M = وزن المادة المازة (g).

9- تأثير درجة الحرارة والدالة الحامضية

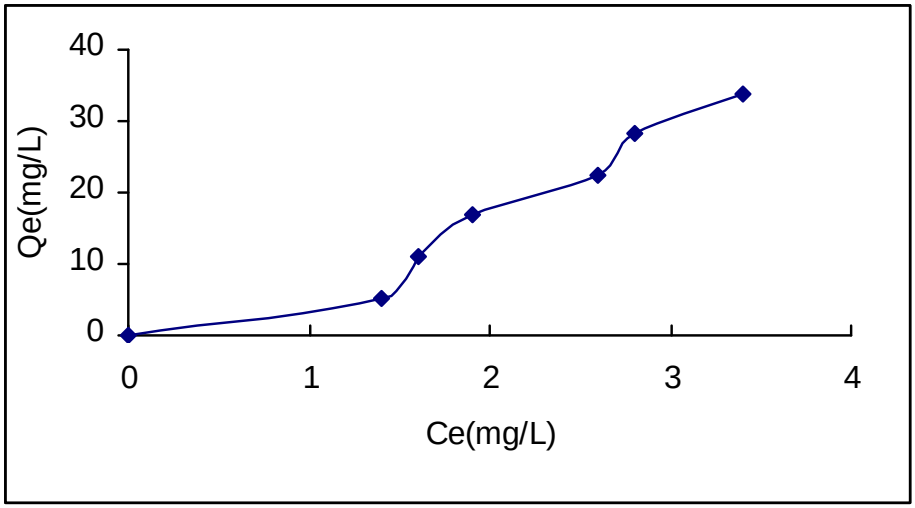
تم دراسة أيزوثرم الأمتزاز حسب الفقرة السابقة للصبغة وبدرجات حرارية مختلفة ضمن المدى

(298-328K) ، وقيم من الدالة الحامضية مختلفة ضمن المدى هي pH= 3,5,7,9,11

النتائج والمناقشة

قابلية الامتزاز :

يبين الشكل(3) ايزوثيرم الامتزاز للصبغة على سطح الفحم عند درجة حرارة 298K ودالة حامضية pH=7

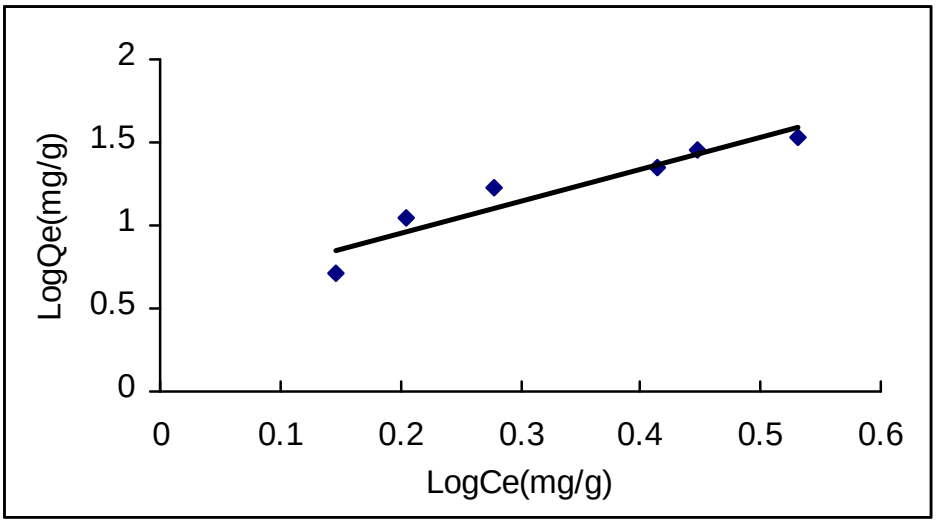


الشكل (3) امتزاز الصبغة [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] 4,4

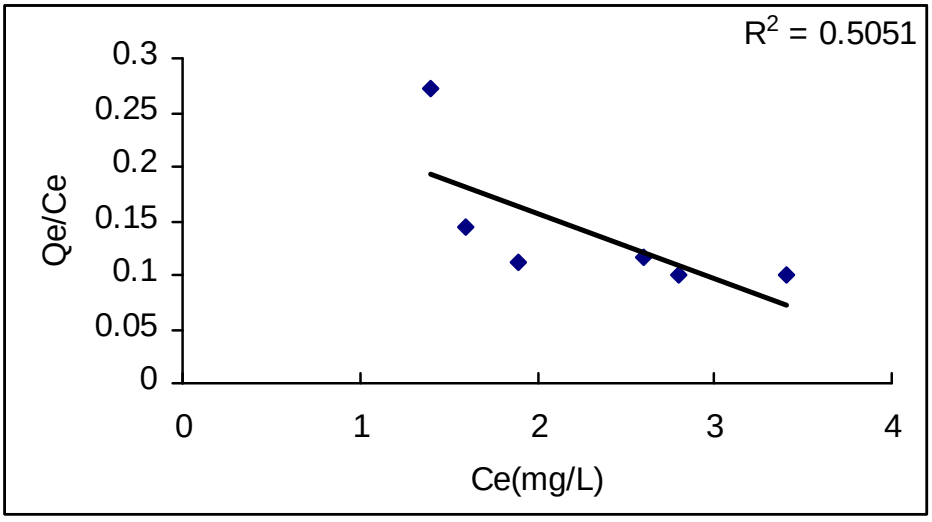
على سطح الفحم بدرجة حرارة 298K و pH=7

وبحسب تصنيف Giles ومقارنة الشكل العام لايزوثيرمات الامتزاز ، وجد انه من النوع (S_4) وان الجزيئات تكون بشكل عناقيد او صفوف عمودية على السطح وهذا ما يؤكده شكل الايزوثيرم المتزايد بزيادة تركيز الاتزان [23].

جرت معاملة بيانات امتزاز الصبغة وفقاً للصيغة الخطية لمعادلة فريندلش والنتيجة موضحة في الشكل (4) وكذلك في ضوء العلاقة الخطية لمعادلة لانكماير والنتيجة موضحة كما في الشكل (5) .



الشكل (4) مستقيم فرندلش لامتزاز الصبغة-[1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)] bis- [Resorcinol] 4,4 على سطح الفحم بدرجة حرارة 298K و pH=7



الشكل(5)مستقيم لانكماير لامتزاز الصبغة [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis-[4,4̄ Resorcinol]

على سطح الفحم بدرجة حرارة 298K و pH=7

تم حساب ثوابت فرندلش التجريبية ومعامل الارتباط (Kf, n, R) من معطيات هذه المستقيمات بعد إجراء معالجة النقاط بطريقة المربعات الصغرى Least Squar method وكما يتضح من الجدول (1)

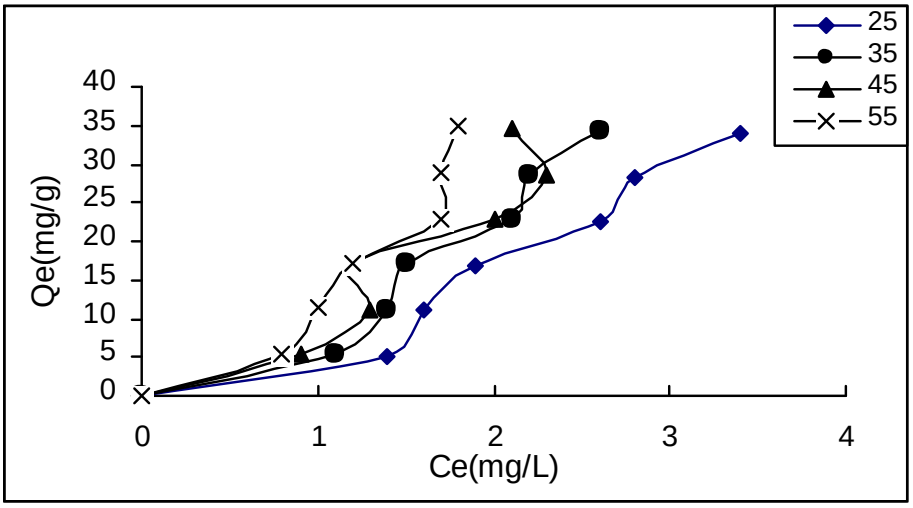
الجدول (1) قيم ثوابت فرندلش للصبغة [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis-[4,4̄ Resorcinol]

على سطح الفحم

K_f	N	R^2
3.776	0.525	0.9024

تاثير درجة الحرارة فى الامتزاز:

أجريت دراسة تاثير درجة الحرارة على عملية امتزاز الصبغة على سطح الفحم في درجات حرارية مختلفة ضمن المدى (298-328K) **و الشكل** (6) يبين ايزوثيرمات الامتزاز الخاصة بتلك الدرجات الحرارية .

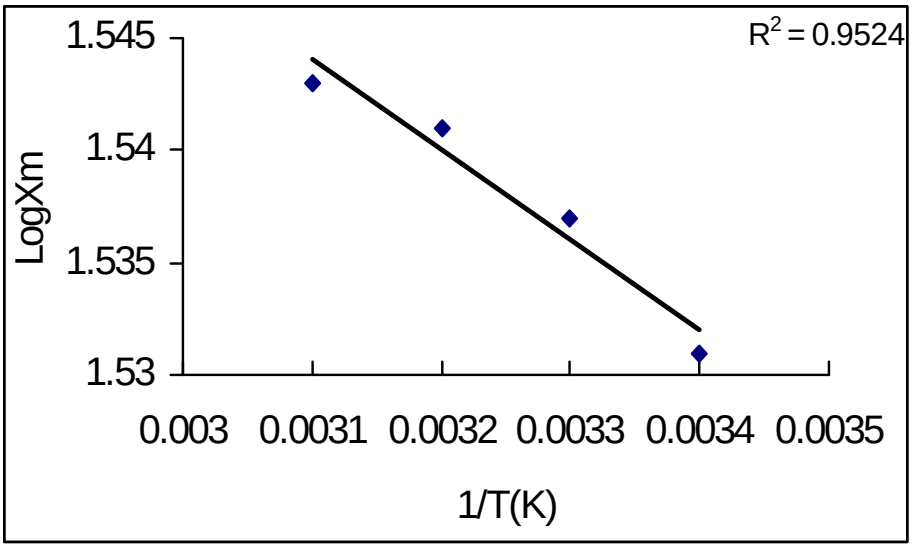


الشكل (6) أيزوثيرم امتزاز الصبغة -bis- (azo)]-4,4diylbis-[1,1-Bi phenyl] -bis- [Resorcinol] $4,\bar{4}$

على سطح الفحم عند درجات حرارية مختلفة .

تبين من النتائج التجريبية إن كمية امتزاز الصبغة على سطح الفحم تزداد بزيادة درجة الحرارة ، إي إن العملية ماصة للحرارة Endothermic process يعني قيمة ΔH **موجبة** فعندما تكون العملية ماصة للحرارة هذا دليل على وجود عملية امتصاص absorption فضلا عن عملية الامتزاز ، إذ بزيادة درجة الحرارة تنتشر الجزيئات الممتزة على السطح وداخل المسام وتزداد سرعة انتشارها وهذا يتفق مع بعض الدراسات [24].

ويمكن حساب قيمة ΔH من ميل العلاقة الخطية الموجودة في الشكل (7)



الشكل (7) العلاقة بين LogXm ومقلوب درجة الحرارة لامتزاز الصبغة

$4,4^-$ [1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo)]-bis- [Resorcinol] على سطح الفحم

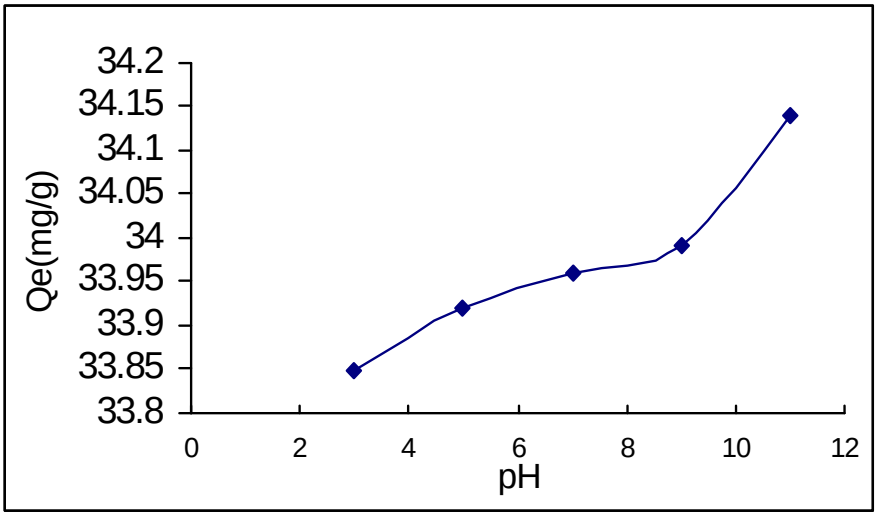
وتشير الدراسة الى أن امتزاز هذه الصبغة ضمن الظروف التجريبية تلقائي Spontaneous وبتطبيق معادلة جبس تم الحصول على قيم الانتروبي ΔS وتشير قيم ΔS الموجبة إلى أن الجزيئات الممتزة لا تزال في حالة حركة مستمرة على السطح أكثر مما هو عليه في الطور السائل الأمر الذي يعزى إلى حدوث امتصاص فضلا عن الامتزاز

الجدول (2) قيم($\Delta S^\circ, \Delta H^\circ, \Delta G^\circ$) ثابت معادلة فانت هوف للصبغة على سطح الفحم بدرجة حرارة 298k

$\Delta H(KJmol^{-1})$	$\Delta G(kJmol^{-1})$	$\Delta S(J.mol^{-1}.k^{-1})$	Cos.
0.766	5.702-	21.71	1.668

تاثير الدالة الحامضية في الامتزاز

جرت دراسة اثر الحامضية في امتزاز الصبغة على سطح الفحم وعند قيم مختلفة pH= 3,5,7,9,11 وكانت النتائج كما مبينة في الشكل (8) وقد ظهرت النتائج إن كمية امتزاز الصبغة تزداد عندما يكون المحلول قاعدياً



الشكل(8)تأثير الحامضية في امتزاز الصبغة-[1,1-Bi phenyl]-4,4diylbis- (azo) -4,4̄ bis- [Resorcinol]

على سطح الفحم بدرجة حرارة (298K) .

Refrences

1- Vandevivere ,P.C., Bianchi,R.,verstraete and w.,J.,chem..,tech, Biotechnol, 72,pp.289-302,(1996) .

2- Peyton G.R., and Glmze W.H., Enviromn. Sci., Technol.,Vol. 22(7), p.761, (1988).

3- Digiano F.A., and Kong E. J., J. Amr. Waste water Assoc., (JAWWA) Vol.38(5)

, p.312 , (1986).

4- Walker,G.M and Weatherey L.R ., process Biochem .,32,p327-335,(1997).

5- Gupta ,V.K., Mohan ,D.,S .and Sharma ,Sep .sci.Technol .,35,p.2097 - 2113,(2000)

6-Newton L.D., and Devaney R.D., Encyclopedia of surfaces and Colloide science ,996, p.1-20, (2004)

7- Ponec V., Knor Z., Cernys, Adsorption on Solides , Ist ed , Butter worths,

London , (1974)

8- Dancan. J. Shaw, BSC , Introduction to colloid and Surface Chem., 3rd ed (1980) .

9- Adamson , A.W. “Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley , NewYork, (2001) .

10- Panday K. K., Gup. Prasad and Singh V.N., Water Res., 19 (7), p. 869-873 , (1985) .

11- Giles G.H., and Smith D., J . Colld. Intfc. Sci., 47 ,755 , (1982) .

12- Langmuir I., J.Amer. Chem. Soc., 40 , 1361 , (1918) .

13- Metcalf and Eddy , “Waste water Engineering”, 3rd ed , 317 , (1991).

14- Morsin and R.Boyed ((Organic Chemistry)),John wily & sons ,New Jersey .6thEd ,(1992) .

15- J.AL-Khafaji ,S.AL- Qasam ,M.Mohammed .((Industrial Chemistry)) ,2nd Edition ,Univrersity of Baghdad (1999) .

16- H.D.K.Drew & F.C.Dunton ,H.Chem ,Eo,1064,(1940) .

17- ع. ع. الدبوني، "مقدمة في البتروكيمياويات"،ط 1، جامعة الموصل، ص 307 – 322(1991).

18- Nouri, F. Haghsersht and L. Max, “Adsorption of aromatic compounds by activated carbon: effect of functional groups and molecular size”, Abstract from Adsorption Science and Technology, Vol. 20, No. 1(2003).

19- حامد,يحيى, الصناعات القائمة على المخلفات الزراعية ,جامعة الملك عبد العزيز,(2007) .

20-4-F .Karipcin &E.Kabalcilar ,Acta Chim .Slov 54 ,242 ,(2007).

21- B.A.Marry ,((Organic Reation Mechanism)),Ch.1,John wiley & Sons ,(2005).

22- Murrel J.N.and Bucher E.A,Properties of Liquids and solution Jhon Wiley and Sons, New york, P.255,(1982).

23- Kipling J.J., Adsorption from Solution of Non, Electrolytes, Academic Press, London, New York(1965).

24- Rovi V.P., Jasra R.V., and Bhat, T.S. G., J. Chem. Technol Biotechnol., 71 , 173-179 , (1998).